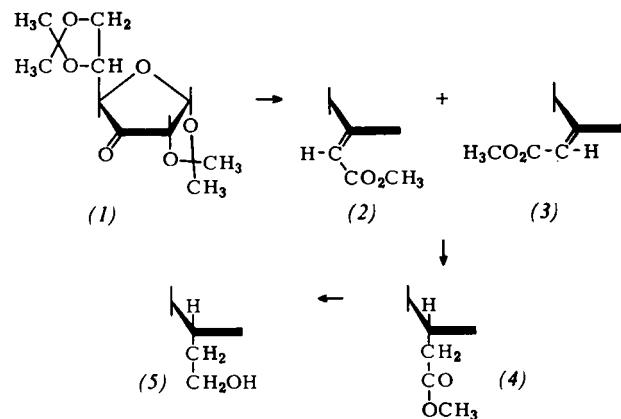


**Xanthin-Oxidase aus Milch** ist auch in wasserfreien organischen Lösungsmitteln katalytisch aktiv. F. R. Dastoli und S. Price haben die Oxidation von Crotonaldehyd durch Methylenblau, die von der Xanthin-Oxidase katalysiert wird, in einer Reihe von Solventien gemessen, in denen das salzfreie lyophilisierte Enzym vollständig unlöslich war. Die Reaktionsgeschwindigkeiten ( $V_{max}$ ) betrugen über 10 % der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser (für 0,05 M Kaliumphosphat; pH = 7,5); dabei traten große Differenzen der Michaelis-Konstanten für Crotonaldehyd auf (Wasser:  $K_M = 3 \times 10^{-3}$  M; Aceton:  $K_M = 1$ ; o-Dichlorbenzol: 8; Furan: 8; Benzol: 17; Thiophen: 20; Pyridin: 70; Toluol: 120. / Arch. Biochem. Biophysics 118, 163 (1967) / -Hö. [Rd 709]

**Eine Vorstufe der Biosynthese des Insulins** isolierten D. F. Steiner und P. E. Oyer aus Inkubationsansätzen mit menschlichem Tumorgewebe (Tumor der Langerhans'schen Inseln). Sie wiesen den Einbau von  $^3\text{H}$ -Leucin und -Phenylalanin in Insulin und ein höhermolekulares Protein nach. Dies hat ein Molekulargewicht von ca. 10800 (Insulin 6000), ein N-terminales Phenylalanin wie die B-Kette des Insulins und zeigt immunologische Verwandtschaft zu Insulin. Sulfolyse spaltet das Protein im Gegensatz zu Insulin jedoch nicht in zwei Ketten. Behandelt man dieses höhermolekulare Protein mit geringen Mengen Trypsin, so erhält man ein Produkt, das sich chemisch und immunologisch wie Insulin verhält. Dieser Befund stützt die Hypothese, daß die beiden Polypeptidketten des Insulins als ein Strang synthetisiert werden. Der proteolytische Angriff würde dann erfolgen, nachdem die Konfiguration des Insulins vorgebildet ist. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 473 (1967) / -Scha. [Rd 726]

**Einen neuen Weg zu verzweigten Zuckern** durch eine modifizierte Wittig-Reaktion mit Ketosen geben A. Rosenthal und L. (Benzing) Nguyen an. Setzt man z.B. 1,2; 5,6-Di-O-isopro-

pylidien- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (1) in DMF bei 0 °C mit einer eiskalten Lösung von Phosphonoessigsäuretrime-thylester und K-tert.-Butoxid in DMF (20 Std., 20 °C) um,



reduziert die Zucker (2) und (3) katalytisch zum Methoxy-carbonylmethyl-Derivat (4) und dieses mit LiAlH<sub>4</sub>, so resultiert 3-Desoxy-3-C-(2-hydroxyäthyl)-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose. (5) / Tetrahedron Letters 1967, 2393 / -Ma. [Rd 724]

**Die Umwandlung von Phenylalanin in ligninbildende Glucoside** beobachteten K. Freudenberg und J. Torres-Serres nach Zufuhr der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindung bei jungen Fichtenzweigen. In wenigen Tagen bildeten sich Gluco-p-cumaralkohol, Coniferin und Syringin. Zwei weitere markierte Verbindungen waren vermutlich Glucoside des Piceatannols. / Liebigs Ann. Chem. 703, 225 (1967) / -Ma. [Rd 722]

## LITERATUR

**Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie.** Herausgeg. v. W. Foerst. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Band IV 1966. VIII, 304 S., 2 Abb., 44 Tab., geb. DM 38.-; Band V 1967. VIII, 280 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. DM 38.-.

Bereits kurz nach Erscheinen des ersten Bandes 1944 wurden die „Neueren Methoden“ zum Begriff und dienten nicht nur dem präparativ tätigen Chemiker als bequeme und sehr nützliche Informationsquelle, sondern auch dem fortgeschrittenen Studenten zur Examensvorbereitung. Der zweite und dritte Band<sup>[1]</sup> setzten 1960 diese Tradition fort; nun liegen die Bände IV und V zur Besprechung vor. Wie man es nach der Konzeption des Herausgebers erwartet und wie man es von den bisher erschienenen Bänden gewohnt ist, enthalten auch die neuen eine Auswahl von Aufsätzen aus den letzten Jahrgängen der Angewandten Chemie. Es werden ausschließlich wichtige und aktuelle Methoden der präparativen organischen Chemie behandelt.

Band IV:  $\alpha$ -Additionen an Isonitrile, Tripeladditionen und Vierkomponenten-Kondensationen (I. Ugi 1962<sup>[2]</sup>, Neufassung 1965); der Text wurde neu gegliedert, stellenweise die Nomenklatur verbessert und der Inhalt an vielen Stellen wesentlich ergänzt. Isonitrilsynthesen (I. Ugi und Mitarbeiter 1965, ergänzt 1965). Reaktionen des Natriumhydrazids mit organischen Verbindungen (Th. Kaufmann und Mitarbeiter 1964, ergänzt 1965); einige Neuigkeiten und zahlreiche Arbeitsvorschriften wurden hinzugefügt. Äthinierungsreakti-

[1] Vgl. Angew. Chem. 76, 511 (1964).

[2] Jahrgang der Angewandten Chemie, in dem der Aufsatz erschienen ist.

onen (W. Ried 1964, ergänzt 1965); Teil I und II wurden zusammengefaßt und stellenweise ergänzt. Synthesen mit naszierenden Chinonen (H. W. Wanzlick 1964), Cyclisierung von Dialdehyden mit Nitromethan (F. W. Lichtenhaller 1964, ergänzt 1965). Anwendung von komplexen Borhydriden und von Diboran in der organischen Chemie (E. Schenker 1961, Neufassung 1965). Dieser Aufsatz wurde vollkommen umgestaltet und enthält jetzt 1700 statt 865 Literaturzitate sowie 49 statt 22 Arbeitsvorschriften. Der Beitrag ist die wertvollste Zusammenfassung über diese äußerst wichtige und stark in der Erweiterung begriffene Methode.

Band V: Neue Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten (H. J. Bestmann 1965); die drei ursprünglich getrennt veröffentlichten Teile wurden vereinigt. Synthesen mit heterocyclischen Amiden (Azolidinen) (H. A. Staab und W. Rohr 1962, Neufassung 1966); viele Ergebnisse aus den letzten Jahren und 11 Arbeitsvorschriften kamen hinzu. Organische Synthesen mit Imiden des Schwefeldioxids (G. Kresze und W. Wucherpfennig 1967). Synthesen natürlich vorkommender Fettsäuren durch sterisch kontrollierte Carbonyl-Olefinierung (L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin 1964, Neufassung 1965). Synthesen mit s-Triazin (Ch. Grundmann 1963, ergänzt 1965). Die Silylierung als Hilfsmittel in der organischen Synthese (L. Birkhofer und A. Ritter 1965, ergänzt 1965). Natrium- und kalium-organische Verbindungen (M. Schlosser 1964, ergänzt 1965); Teil I und II wurden etwas verändert, vereinigt, und einige Vorschriften neu aufgenommen.

Alle Aufsätze enthalten jetzt entweder in den Text eingestreut oder am Schluß eine Menge sehr brauchbarer Koch-

rezepte, nach denen man direkt arbeiten kann. Jeder Band enthält wieder ein Register der Reaktionen und Verbindungen. Die Artikel sind leicht zu lesen, da sie übersichtlich und nicht zu lang verfaßt wurden. Die Autoren haben bei bester Sachkenntnis keine Mühe gescheut, ihr eigenes Arbeitsgebiet in handlicher Form zu präsentieren. Formelsatz und Ausstattung sind sehr gut, Druckfehler selten (z.B. IV S. 172). Der Satzspiegel aus der Angewandten Chemie wurde waagerecht halbiert. Wer sich darüber mokierte, daß dadurch diese Bände wieder breiter als hoch gerieten ( $21 \times 18,5$  cm), und sich vielleicht nicht so gut in die glatte Front der Buchrücken im Regal fügen, wird dies im Hinblick auf den dadurch erreichten angemessenen Preis verschmerzen.

Manch einer könnte meinen, daß eine präparativ wichtige Methode besser in einer ausführlichen Monographie oder einem Handbuch beschrieben werden sollte. Viele Gründe sprechen jedoch entschieden für die Herausgabe und Fortsetzung dieser Reihe. Es handelt sich hier nicht um Dinge, die zur Zeit in den genannten Büchern zu finden wären, sondern um aktuelle Entwicklungen, die möglichst schnell herausgebracht werden und den neuesten Stand wiedergeben sollen. Außerdem läßt sich hier manches Interessante bieten, dessen vollständige und endgültige Darstellung nicht oder noch nicht lohnt.

Wer die Angewandte Chemie liest, mag glauben, daß er diese Bände entbehren könne. Aber gerade wenn man in Erinnerung an einen Aufsatz in der Angewandten etwas speziell Präparatives sucht, findet man es in den Neueren Methoden schneller und zudem auf den letzten Stand gebracht.

Ein weiterer Vorteil ist die zwanglose Zusammenstellung inhaltlich unabhängiger Themen. Ihr Studium muß jedem fertigen Chemiker und jedem Doktoranden empfohlen werden. Sie vermitteln einen breiten Überblick über den Fortschritt der präparativen organischen Chemie und sind selbst für Abonnierten der Angewandten als glückliche Auswahl zum Wiederholen vor der Prüfung vorzüglich geeignet.

H. Musso [NB 685]

**Biological Chemistry.** Von H. R. Mahler und E. H. Cordes. Harper & Row (Publishers), New York-London 1966. 1. Aufl., XV, 872 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. 63 s.

Der hervorragende Anteil amerikanischer Forscher an der Entwicklung der Biochemie in den letzten beiden Jahrzehnten beruht sicher zum erheblichen Teil darauf, daß dieses Fach an den amerikanischen Hochschulen schon frühzeitig einen festen Platz in Unterricht und Forschung erhielt, sowohl in den medizinischen als auch in den naturwissenschaftlichen Fakultäten. Nicht nur in Medizin und Biologie, sondern auch in der Chemie wurde die Biochemie zu einer der tragenden Säulen moderner Lehrpläne, in jedem Fach allerdings mit einer anderen Aufgabenstellung. Während die Biochemie (Physiologische Chemie) im Bereich der Medizin von der Organfunktion und -pathologie geprägt wird, sind innerhalb der Chemie die chemischen und physikalisch-chemischen Grundprinzipien der das Leben bestimmenden Vorgänge in den Mittelpunkt gerückt. Wenn auch jede Spielart der Biochemie die andere benötigt, so können sie sich doch – vor allem in der Lehre – getrennt voneinander besser entfalten, wenn der Unterrichtsstoff optimal den Unterrichtszielen angepaßt wird. Es ist klar, daß ein schnellerer Fortschritt in der einen Sparte auch die andere fördert, ja daß vielfach der Fortschritt in der einen den in der anderen zur Voraussetzung hat. Diese geteilte Verantwortlichkeit entspricht etwa dem Vorgehen beim Klettern des „sechsten Grades“: Nur mit der Doppelseiltechnik können Überhänge überwunden werden. Das eine Seil dient jeweils als Zugseil, wenn es durch einen oberhalb des Standes geschlagenen Haken läuft, während das zweite locker mitgenommen wird, bis es seinerseits nach dem Schlagen des nächsten Hakens, an diesen eingehängt, die Funktion des Zugseils übernehmen kann.

Diese allgemeine Erörterung schien mir notwendig, um Standort und Bedeutung dieser Neuerscheinung zu kennzeichnen. Das Buch von Mahler und Cordes ist von Chemikern für

Chemiker geschrieben. Die Autoren haben hervorragende Arbeit geleistet und in vieler Hinsicht für die Biochemie als Bestandteil des chemischen Unterrichts geradezu einen Durchbruch erzielt. Das Buch gibt ziemlich genau den Stoff einer zweisemestrigen Vorlesung auf dem graduate-Niveau wieder, die an der Indiana University für Chemiker gehalten wird.

Da eine gründliche Ausbildung in organischer und physikalischer Chemie vorausgesetzt wird, konnten einige traditionelle Abschnitte der Biochemie-Lehrbücher entfallen. Wir finden z. B. kein Kapitel über die Chemie der Kohlenhydrate. Auch die Struktur von Coenzymen steht nur insofern zur Diskussion als es ihre Funktion bei den enzymatischen Reaktionen erforderlich erscheinen läßt. Die in den meisten Lehrbüchern in späte Abschnitte verlegte Behandlung der schwierigen Probleme der Struktur von Proteinen und Nucleinsäuren ist ganz an den Anfang gestellt. Sie hat eine Gründlichkeit und Breite wie man sie nur von großen Handbüchern und Übersichtsreferaten gewohnt ist. Es schließen sich zwei ebenso ausführliche Abschnitte über Thermodynamik und Kinetik von Enzymreaktionen an. Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, um in einem eigenen Kapitel den Mechanismus der Enzymwirkung zu diskutieren. Hiermit ist die katalytische Wirkungsweise des Proteins gemeint, nicht die chemischen Prinzipien der Coenzymaktivität. Diese werden gründlich für jeden einzelnen Cofaktor enzymatischer Umwandlungen im folgenden Kapitel abgehandelt. Mit einem Kapitel über die Zellstruktur und die Organisation enzymatischer Aktivitäten in Zellfraktionen und -partikeln wird die erste Hälfte des Buches abgeschlossen, welche den theoretischen Grundlagen und den allgemeinen Aspekten gewidmet ist. In der zweiten Hälfte wird die Dynamik des chemischen Zellgeschehens behandelt. Man findet eine Folge von Kapiteln konventioneller Natur: Stoffwechsel von Kohlenhydraten, Aminosäuren, Nucleinsäuren, Oxidation von Fettsäuren und Abbau komplexer Lipide, daneben noch einige Kapitel über den Citronensäurecyclus, biologische Oxidationen, ein großes Kapitel über Photosynthese und schließlich zwei Kapitel über Biosynthesen (Lipide und Proteine).

Wie für die erste Auflage nicht anders zu erwarten, ist noch manches unausgeglichen. Dies hängt häufig damit zusammen, daß für einige Gebiete Lücken im referierenden Schrifttum bestehen. Dies wird sich im Laufe der sicherlich bald notwendigen Neuauflagen verbessern lassen. Insbesondere sei hier auf das Kapitel „Quartärstruktur von Proteinen“ aufmerksam gemacht, dem man in keiner Weise die breite Ausführlichkeit angedeihen ließ, mit der später das Modell der Allosterie als regelndes Prinzip der Enzymaktivität behandelt wird. Hier fehlen einfach viele entscheidende Tatsachen wie die Beziehung zwischen Zahl von Untereinheiten und Zahl von Coenzym-Bindungsstellen, besonders bei Dehydrogenasen. Auch die spontane Assoziation von Untereinheiten zu typischen Strukturen und aktiven Komplexen beruht auf den die Struktur höherer Ordnung determinierenden Wechselwirkungen, welche ja auch die allosterischen Übergänge charakterisieren. Mehr aus Anhänglichkeit an die Konvention als aus innerer Notwendigkeit wurden die Kapitel über den Stoffwechsel unter Erhaltung der „pathways“ verfaßt. Hier wird die Zukunft vermutlich eine Wandlung bringen, indem diese mehr und mehr nur als Möglichkeiten erscheinen werden, die unter gewissen Bedingungen realisiert werden, unter anderen nicht.

Sehr zu begrüßen sind die jedem Kapitel angefügten Literaturverzeichnisse, wobei einerseits Übersichtsreferate genannt sind, andererseits spezielle Arbeiten, die Impulse zu Fortschritten geben. Hier fällt dem deutschen Leser auf, daß Originalarbeiten aus deutschen Zeitschriften nur selten und wenn, dann oft unter Verstümmelung der Namen, angeführt werden.

Das Fachgebiet „Biochemie“ innerhalb der Naturwissenschaftlichen Fakultät wird durch dieses Buch einen starken Impuls bekommen. Es kann ihm nur weiteste Verbreitung gewünscht werden.

K. Wallenfels [NB 639]